

コーディエライトの構造と電子状態に関する計算化学的研究

著者	長谷川 順
号	50
学位授与番号	3494
URL	http://hdl.handle.net/10097/37162

氏 名	は せ がわ じゅん		
授 与 学 位	長 谷 川 順		
学 位 授 与 年 月 日	博士 (工学)		
学位授与の根拠法規	平成 17 年 9 月 14 日		
研究科, 専攻の名称	学位規則第 4 条第 1 項		
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻		
指 導 教 員	コーディエライトの構造と電子状態に関する計算化学的研究		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 宮本 明	東北大学教授 浅井 圭介	
	主査 東北大学教授 宮本 明	東北大学教授 滝澤 博胤	

論 文 内 容 要 旨

第 1 章:コーディエライトは、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ であらわされる多形の複合酸化物である。その基本構造は、図 1 に示すように、Al, Siを中心とした O の四面体が、c 軸と垂直な面内で連結した六員環と、これを c 軸方向に連結する四員環から構成され、それぞれの四面体を T2 サイトおよび T1 サイトと呼ぶ。六員環は 30° ねじれて c 軸方向に積層し、チャンネル構造を形成する。コーディエライトは、c 軸方向に負の熱膨張率を有する低熱膨張材料であり耐熱衝撃性に優れる。また高温で化学的に安定であるため、ハニカム状の焼成体が自動車用触媒の基材として実用化されている。

排ガス規制をきっかけに 1970 年代から急速に発展を始めた自動車用排ガス浄化触媒は、環境への意識の高まりから今後もますます発展する産業領域である。その中でアルカリ、アルカリ土類元素を含む NO_x 吸蔵還元触媒など新しい機能を備えた触媒の開発も進んでいるが、これらの元素が、厳しい使用環境の中でコーデ

イエライトに与える影響は解明されていない。本研究では、第一原理計算手法を用いてコーディエライトの基本構造および異種元素の影響について、局所構造、電子状態、結合状態から明らかにし、この結果に基づいた高温型結晶モデルを構築し、分子動力学法を適用して特異的な熱膨張のメカニズムと異種元素が熱的特性に与える影響を解明することを目的とした。

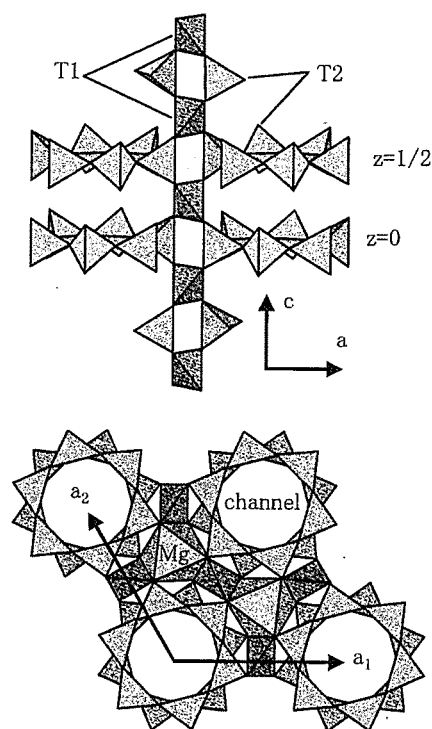


図1: コーディエライトの構造

第2章:基本構造、異種元素侵入構造におけるエネルギー評価や電子状態解析には、第一原理計算手法である密度汎関数法を適用した。密度汎関数法は、多電子系の基底状態が電子密度 $\rho(r)$ によって一義的にきまり、エネルギー $E(r)$ は正しい基底状態の $\rho(r)$ に対して最小値をとるという Hohenberg-Kohn の定理に基づいており、周期境界条件と擬ポテンシャルによって無限結晶の計算を高速に行うことができる方法である。

また、熱膨張を始めとする熱挙動解析には、粒子間相互作用を決定するポテンシャル場のもとで、個々の粒子についてニュートン方程式を数値解析的に解き、多体系の時間変化を決定する分子動力学法を適用した。

第3章:第一原理計算手法である密度汎関数法を用いて、コーディエライトの基本的な構造をエネルギー評価の視点から決定することを目的として、種々の Al/Si 配列のモデルを作成してエネルギー計算を行い最も安定な配置を決定した。

この安定な Al/Si 配置のモデルにおいて構造最適化計算を行い、得られた構造と実測値との詳細な比較を行った。格子定数、結合長、結合角は、2%以内で一致し、計算結果の妥当性を確認できた。この安定構造における結合状態、電子状態の詳細な解析を行い、電荷分布、結合次数より、T1 四面体は、T2 四面体より共有結合性が強く、Si-O-Al の結合では Si よりに電荷が分布し、より共有結合性が高いこと、六員環内のカチオンと T1 四面体の O との結合は弱く変形しやすいこと、カチオンのイオン性は $\text{Si} < \text{Al} < \text{Mg}$ の順で、Mg はほぼイオンとして存在していることなどの特徴を明らかにした。結合のイオン性については、Pauling の電気陰性度から算出される結合のイオン性とも相関があり、古典論とも整合した。

また、コーディエライトにおいても、単位格子内の Al-O-Al 結合数と格子エネルギーの相関より、Loewinstein の Al 回避則と一致し、Al 回避則の意味が、Al-O-Al 結合によるカチオンの電荷分布の乱れと、これに伴う局所的な構造の歪みに起因した格子エネルギーの不安定化であることを明らかにした。

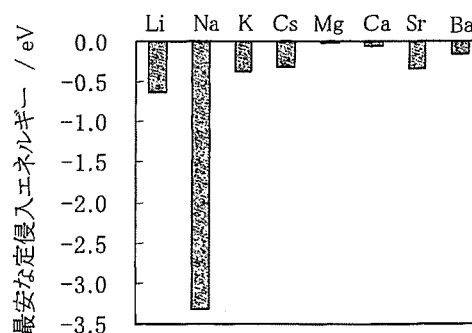


図2: 元素種と最安定な侵入エネルギー

第4章:第1章で述べたアルカリ、アルカリ土類元素がコーディエライトに与える影響を第一原理的に明らかにすることを目的として、第3章で決定した基本構造に基づき、密度汎関数法を用いて、チャンネル内への Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba の侵入の可能性と侵入位置についてエネルギー的評価を行った。いずれの元素もチャンネルに侵入可能であり、Na は特異的に安定であることを見出した。電荷解析の結果、侵入元素はいずれも骨格 O との結合次数が負の値となったことからイオン性が強く、電荷/形式電荷の比は第一イオン化エネルギー

一と相関があり、結晶中においてもイオンの振る舞いをすることを明らかにした。

Potential Energy Surface(PES)解析より、チャンネル内には c 軸方向にポテンシャルの低い空間が存在し、侵入元素はチャンネル内で拡散可能であることを予測した。また、この空間は、 $z=0$ から $z=0.25$ にかけて広がっており、イオン半径の小さい元素が六員環中心に侵入し、大きい元素ほど $z=0.25$ 位置に侵入することがわかった。また、Cs のようなイオン半径が多きい元素においては、 $z=0, 0.14$ にポテンシャルの障壁を持ちチャンネル内では拡散し難いことが予測された。

侵入による構造変化について実験的な報告例がある K, Cs に対し、計算結果との比較を行った。侵入による格子定数の変化および六員環構造の変化の特徴および傾向は両者でよく一致し、手法が妥当であることを確認できた。他の異種元素については、侵入により格子定数が伸張することが予測されたが、Na のみ a, b 軸の収縮が予測された。これは、Na のイオン半径が小さく六員環中心($z=0$)に侵入し、六員環構成元素に電荷を供給して結合次数を高めたことによるもので、これによって格子が大きく安定化し侵入エネルギーが特異的に小さくなったものと考えられる。また六員環に近い位置に侵入する元素ほど六員環の構造に与える影響が大きく、より対称性の低い位置に侵入する元素ほど Mg 八面体に与える影響が大きいことなど、構造に与える特徴を詳細に明らかにした。

第 5 章:純コーディエライトおよび異種元素侵入コーディエライトの格子に意図的に歪みを与えた状態でのエネルギー評価と構造解析を行い、第一原理計算に基づく、負の熱膨張発現メカニズムの考察を試みた。c 軸を収縮させることによりエネルギーが安定化すること、異種元素を侵入した場合では、逆の傾向があることから、c 軸の熱膨張の出現と異種元素による負の熱膨張の消失を予測した。また、c 軸収縮時の構造も詳細に解析し、c 軸の収縮は、T2 四面体の z 軸方向の収縮により吸収され、a, b 軸方向の伸びは Mg 八面体および六員環の扁平化によって吸収され、六員環は回転せずに扁平化した。これらの変形の特徴は、これまで報告されている低温型コーディエライトに関する分子動力学的考察の結果と異なることから、熱特性に関する解析を行うには、分子動力学手法を用いた動的な解析を行うことが必要である。

第 6 章:第 3 章で明らかにした Al/Si 配置と各原子および結合の特徴から、低温型ユニットセルを 30° 回転させて c 軸方向に積層した原子数 348 の高温型の基本モデルを構築した。原子間のポテンシャル関数としては、共有結合性を表す Morse ポテンシャルとイオン結合性を表す Busing ポテンシャルを採用した。第一原理計算結果より、共有結合性も示す O-Si, O-Al には Morse と Busing の両方を併用し、結合次数が負を示した O-Mg には Busing のみを適用した。0K における格子定数および熱膨張時の格子定数は a, b 軸で完全に一致したことから a, b 軸方向に異方性を持たない高温型モデルの構築に成功した。さらに c 軸の負の熱膨張も再現す

ることにも成功したが、格子定数および熱膨張率が実測値より若干大きめであることと、高温領域で c 軸の負の熱膨張が小さくなる現象が再現できない点については、今後の課題であり、Si の混成軌道に基づく角度に関するポテンシャルの導入が効果的であると考ええる。

このモデルを用いて昇温時の原子の軌跡解析を行い、イオン性の高い Mg が大きく振動して O-Mg 結合を伸ばし、この O が六員環のカチオンを押すことによって六員環がチャンネルの軸を中心に回転すると同時に、六員環 T2 カチオンと T1 四面体の O との結合角が減少して c 軸方向に収縮するという負の熱膨張のメカニズムを明らかにした。

第 7 章: 異種元素が熱的特性に与える影響を明らかにすることを目的として、第 6 章で構築した高温型の基本モデルを基に、骨格の Si を Al に置換することで、種々の異種元素をイオンとしてチャンネル内に侵入させたモデルを作成した。侵入元素は、第 4 章における第一原理計算で、周囲の O との結合次数が負の値となったことからイオン性が高いことがわかっており、ポテンシャルとしてはイオン性の Busing のみとして分子動力学計算を行った。0K の構造より、元素侵入による格子定数の変化や侵入位置が第一原理計算とほぼ一致したことから、ポテンシャルの妥当性を確認できた。

各温度における安定構造から、熱膨張特性に対しては、各元素とも c 軸の負の熱膨張を小さくする傾向があり、特に K, Ba でその効果が大きいことがわかった。原子の軌跡解析より、侵入元素は $z=0.25$ の位置で大きく振動して六員環の接近を妨げることがこの要因である。また、Ca, Ba については、Mg 八面体中心の Mg と置換した場合の影響も解析し、 c 軸の熱膨張に与える影響がチャンネル侵入時より小さくなることを予測した。

また、最も剛直な結合を持つ Si の平均二乗変位(MSD)の昇温による変化から結晶の軟化点を示すと思われる温度を見積もり、ほとんどの侵入元素では、軟化温度を低温側にシフトさせ耐熱性を低下させるのに対し、Ca, Ba では逆に高温側にシフトすることから、耐熱性を向上できる可能性を予測した。

拡散係数が大きかった Na について、チャンネル内での拡散をみるため 1300K における軌跡解析を行った。その結果、チャンネルの軸方向には大きく移動するものの計算したステップ内ではチャンネル間相互の拡散は見られず、イオン伝導性の異方性が強いことが明らかになった。

第 8 章: 本研究の総括を行い、第一原理手法によるエネルギー評価と分子動力学法による熱挙動解析の 2 つの手法を連携させることで、コーディエライトの特異的な熱膨張特性を再現してそのメカニズムを明らかにし、さらに異種元素が侵入した状態である未知の構造に対する特性の予測を行うことで、材料設計に対する指針が得られることを示した。以上のことから、コーディエライトに限らず、他の酸化物材料の材料設計に本手法を応用できる可能性を示すことができた。

論文審査結果の要旨

発展産業である自動車用排気浄化触媒産業において、コーディエライトは主要な材料である。近年の環境保全に対する意識の高まりと厳しい排ガス規制によって、触媒に利用される元素は多様化しており、過酷な使用条件下でこれらの元素が基材に与える影響を明らかにすることは、今後の触媒の発展に極めて有意義なことである。しかし実験的手法による耐久性評価には多くの時間とコストを要するため、開発を迅速に進めるためには、計算機シミュレーションを用いた理論的検討が必須となりつつある。本研究では、基材コーディエライトおよび侵入元素の影響について、第一原理的手法を適用して構造・電子状態について詳細かつ体系的な解析を行い、これに基づき分子動力学モデルを構築して未知の元素が構造や特異的な熱膨張率を始めとする熱特性に与える影響を予測し、高温型コーディエライトの材料設計指針の提案に初めて成功したものである。

本論文は、“コーディエライトの構造および電子状態に関する計算化学的研究”と題し、以下の8章から成り立つ。

第1章では、研究の背景とコーディエライトの構造や特徴的な熱膨張率の異方性に言及し、本論文の目的を述べている。

第2章では、研究手法である密度汎関数法および分子動力学法について概要を説明している。

第3章では、多形であるコーディエライトの安定な Al/Si 配置を密度汎関数法から決定し、安定構造が実測値と良く一致することから手法の妥当性を検証している。その上で、電子状態、各元素および結合状態について得られた知見を述べるとともに、Al 回避則について第一原理的な立場より考察を加えている。

第4章では、第3章で得た安定構造に、アルカリ、アルカリ土類元素等の異種元素が侵入可能であるかを密度汎関数計算によりエネルギー的に評価している。さらに元素侵入による影響を局所構造まで詳細に解析するとともに、元素種による電子状態の違いを含め多角的に整理し考察している。また、Na が特異的に安定であることを見出し、その要因について考察している。

第5章では、密度汎関数法を用いて格子の伸縮に対するエネルギー変化を求め、熱膨張率の異方性の出現と異種元素侵入による影響について考察している。

第6章では、第3章で得られた構造および結合の特徴を反映して高温型モデルの構築に成功し、分子動力学計算から高温型結晶の熱膨張メカニズムを解明している。

第7章では、第6章で構築した高温型モデルに種々の異種元素を侵入させ、0K の構造に与える影響が第一原理計算と良く一致することからモデルの妥当性を検証している。また、異種元素侵入による熱膨張率の異方性の消失とそのメカニズム、格子の耐熱性に与える影響について解明している。

第8章は、論文の総括である。

以上要するに本論文は、第一原理計算手法と分子動力学計算手法を連携し、異種元素が高温型コーディエライトの構造、電子状態および熱的特性に与える影響の解明に成功したものである。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。